

PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

Son reacciones mediante las cuales se relacionan la energía eléctrica con la energía química:

- **Electrolisis:** Utilizan la energía eléctrica para provocar una reacción química.
- **Pilas galvánicas:** Utilizan la energía química de una reacción redox para generar energía eléctrica.

Veremos previamente algunos conceptos que necesitamos conocer para el desarrollo del tema.

Conductividad eléctrica: Para que se produzca una corriente eléctrica es necesario que la energía eléctrica se transporte a través de la materia como cargas eléctricas.

Para que se produzca la corriente eléctrica se necesitan:

- 1) **Portadores de carga:** Son los que conducen la corriente a través de los cuerpos. Pueden ser de dos tipos:
 - **Electrones de valencia:** Como sucede en el caso de los metales. En este caso la conducción será “**conducción metálica**” (o de primera categoría)
 - **Iones:** Como sucede en el caso de soluciones de electrolitos ó sales fundidas. En este caso la conducción será “**conducción electrolítica**” (o de segunda categoría)
- 2) **Fuerza** capaz de poner en movimiento a dichos portadores de carga.

Conducción metálica: Los metales sólidos constan de un conjunto ordenado de cationes (ubicados en los nodos de su retículo), inmersos en un océano de electrones. Los cationes están relativamente fijos en sus posiciones y no se mueven. En cambio los electrones que forman las nubes, vagan libremente por todo el metal. Cuando sobre éste actúa una fuerza, los electrones se desplazan y transportan a través del metal las cargas negativas.

Conducción electrolítica: En las soluciones, se desplazan tanto las cargas positivas como las negativas, pero en forma de iones:

- Iones positivos: cationes
- Iones negativos: Aniones

No existen electrones libres en las disoluciones acuosas.

Cuando sobre la solución actúe un campo eléctrico, los cationes se dirigirán al cátodo (polo negativo) y los aniones se dirigirán al ánodo (polo positivo). Ambos movimientos constituyen la corriente electrolítica.

Para que las cargas no se acumulen en los electrodos y la corriente no se interrumpa, es necesario que en los electrodos ocurran reacciones químicas apropiadas. Como veremos, estas reacciones serán la reducción (en el cátodo) y la oxidación (en el ánodo).

Electrolito: Es toda sustancia que disuelta en un solvente adecuado (generalmente agua), forma una disolución conductora de la corriente eléctrica (solución electrolítica) debido a que al disolverse en agua se disocian generando cationes y aniones. .

Son electrolitos los ácidos, los hidróxidos y las sales.

Misión del agua como disolvente: Debido al gran momento dipolar eléctrico de la molécula de agua, es un solvente ideal para formar soluciones electrolíticas.

La molécula de agua es asimétrica: los átomos de hidrógeno se encuentran del mismo lado, formando un ángulo de 105° . Esto genera un centro de carga negativo sobre el átomo de oxígeno y centros de carga positivos sobre los hidrógenos (momento bipolar). Debido a esta propiedad, se desprenden dos razones por las que el agua es ideal para formar soluciones electrolíticas:

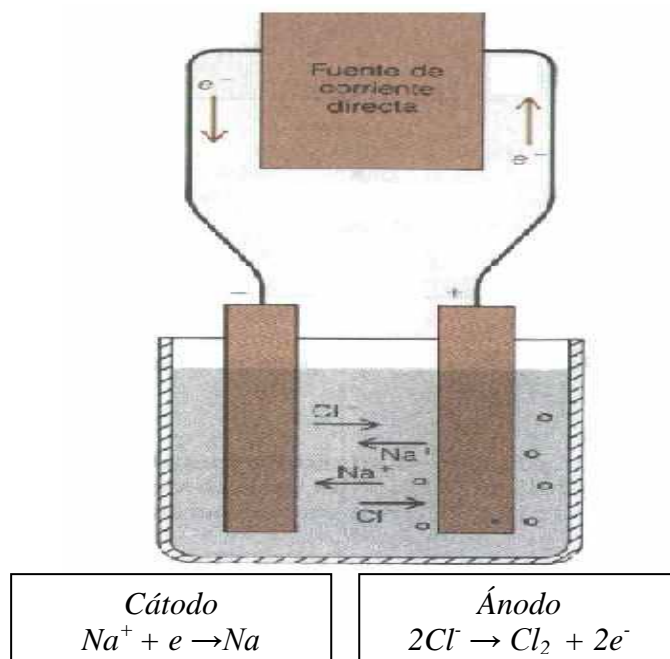
- el agua tiene una constante dieléctrica elevada (de 20) que hace que cationes y aniones disueltos en ella se atraigan 20 veces menos que lo que lo harían en el vacío.
- Las moléculas polarizadas de agua tienden a rodear los cationes y aniones, manteniéndolos alejados.

Como se observa, todo favorece a que, en una solución acuosa de electrolitos, los cationes y aniones estén lo suficientemente separados como para poder actuar como portadores de carga.

Electrolisis

La ELECTRÓLISIS es la descomposición de una sustancia electrolítica mediante la corriente eléctrica. Se genera una pila electrolítica.

Veamos por ejemplo la electrólisis de NaCl fundido:



Para que se mantenga la corriente es necesario que exista un circuito completo, para que las cargas regresen al punto de partida.

Los hilos conductores (de cobre), conectan los polos del generador con los electrodos (de grafito) que están sumergidos en la solución electrolítica donde existen cationes y aniones que pueden moverse libremente.

Al funcionar, el generador crea un campo eléctrico que obliga a los electrones a recorrer los hilos conductores en el sentido indicado por las flechas.

Al cátodo llegan los electrones y del ánodo salen los electrones. El circuito no estará completo mientras no haya un modo de que los electrones desaparezcan en el cátodo y aparezcan en el ánodo (recordar que no existen electrones libres en el seno de una disolución electrolítica).

- En el cátodo (-) se produce la reducción, en la que el catión (+) gana electrones y se reduce: desaparecen electrones
- En el ánodo (+) se produce la oxidación, en la que el anión (-) pierde electrones y se oxida: aparecen electrones.

Así queda completo el circuito.

En el caso de la electrólisis del NaCl fundido, los Na^+ son atraídos por el cátodo (-) y se mueven hacia él. Los Cl^- son atraídos por el ánodo (+) dirigiéndose a éste.

Durante el proceso de conducción de la corriente eléctrica, ocurre una reacción química: la sal se descompone produciéndose sodio metálico en el cátodo (-) y cloro gaseoso en el ánodo (+).

Tal descomposición eléctrica de una sustancia se llama “electrólisis”. Usamos la electricidad para provocar una reacción química de descomposición que no ocurriría espontáneamente.

Ambas reacciones



ánodo (+)



cátodo (-)

Pueden sumarse para dar la reacción electrolítica total. A fin de que los electrones no se acumulen en la cuba electrolítica, deben desaparecer en el cátodo tantos electrones como aparecen en el ánodo.

Si es necesario, habrá que multiplicar las semirreacciones por coeficientes adecuados de modo que al sumar las dos ecuaciones parciales, los electrones desaparezcan de la ecuación final.

LEYES DE FARADAY

En 1832-33 Faraday dio a conocer su descubrimiento experimental de las leyes fundamentales de la electrólisis.

Primera ley: La masa de una sustancia que se desprende o deposita en un electrodo es proporcional a la carga eléctrica que atraviesa la solución electrolítica.

$m \propto q$

$m \propto i \cdot t$

m: masa

q: carga que ha pasado (coulomb)

i: intensidad de corriente (amper)

t: tiempo (seg)

Segunda ley: Si una cantidad de electricidad atraviesa distintos electrolitos, las masas de las sustancias depositadas durante la electrólisis son proporcionales a los respectivos equivalentes químicos.

$m \propto \text{eq-g}$

Es decir, para disolver o depositar 1 peso – equivalente de cualquier sustancia, debe pasar siempre la misma corriente. La cantidad de corriente que debe circular para depositar 1 eq- g de cualquier sustancia es de 96.500 coul, que corresponde a la constante de Faraday (es la carga de un mol de electrones).

Combinando ambas ecuaciones y convirtiendo la proporción en igualdad al agregar una constante, surge:

$$m = \frac{i \cdot t \cdot \text{eq.g}}{F}$$

CONCEPTOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Los procesos de oxidación reducción son reacciones en las que hay una transferencia de electrones entre las especies químicas.

- **Oxidación:** Es la pérdida de electrones por un átomo o grupo de átomos
- **Reducción:** Es la ganancia de electrones por un átomo o grupo de átomos

Esta transferencia mutua hace que sólo pueda existir una reducción si existe simultáneamente una oxidación y viceversa. Por eso hablamos de reacciones **redox**.

NÚMERO DE OXIDACIÓN:

El número de oxidación es un número que representa el número de electrones que un átomo recibe (signo menos) o que pone a disposición de otros (signo más) cuando forma un compuesto determinado.

Eso significa que el número de oxidación es **positivo** si el átomo pierde electrones, o los comparte con un átomo que tenga tendencia a captarlos. Y será **negativo** cuando el átomo gane electrones, o los comparta con un átomo que tenga tendencia a cederlos.

Las reglas prácticas para conocer o descubrir el número de oxidación pueden sintetizarse de la siguiente manera:

- En las sustancias simples, es decir las formadas por un solo elemento, el número de oxidación es **0**.
Por ejemplo: Au^0 , Cl_2^0 , S_8^0 .
- El oxígeno, cuando está combinado, actúa frecuentemente con **-2**, a excepción de los peróxidos, en cuyo caso actúa con número de oxidación **-1**.
- El hidrógeno actúa con número de oxidación **+1** cuando está combinado con un no metal, por ser éstos más electronegativos; y con **-1** cuando está combinado con un metal, por ser éstos más electropositivos.
- En los iones monoatómicos, el número de oxidación coincide con la carga del ión.
- La suma algebraica de los números de oxidación de los átomos en un ión debe ser igual a la carga del ión.
- Y que la suma algebraica de los números de oxidación de los átomos en un compuesto debe ser igual a (0).

Los números de oxidación permiten identificar, a simple vista, los elementos que se han oxidado y los que se han reducido.

- Los que aumentan su estado de oxidación, se han oxidado.
- Los que disminuyen su estado de oxidación, se han reducido

PILAS GALVÁNICAS

Un ejemplo típico de los procesos que utilizan la energía química de una reacción redox para producir energía eléctrica, lo constituye la Pila de Daniell.

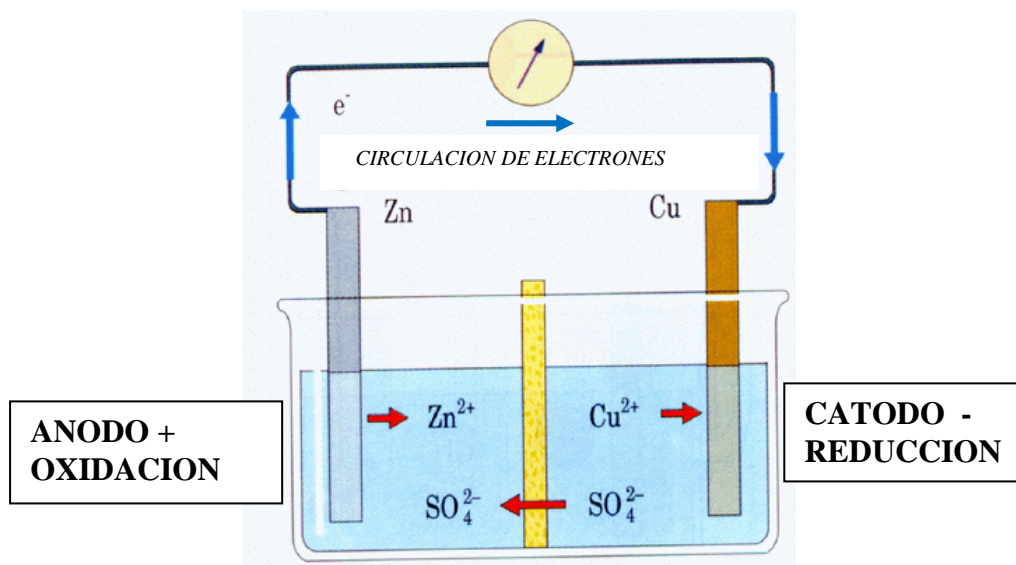
La pila consta de dos compartimientos llamados hemiceldas. Una hemicelda está formada por una solución acuosa de ZnSO_4 en la cual está sumergida una barra de Zn. La otra hemicelda está formada por una solución acuosa de CuSO_4 en la que está

sumergida una barra de Cu. Ambas barras actúan como electrodos y están unidos por un alambre conductor a un voltímetro que permite determinar la corriente eléctrica que se está produciendo.

Ambas disoluciones se pueden poner en contacto por un puente salino o un tabique poroso.

El puente salino es un tubo de vidrio en forma de “U” que contiene una solución electrolítica químicamente inerte con respecto a las sustancias reaccionantes. Mediante el agregado de ágar, posee una consistencia semisólida.

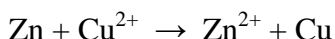
Tanto el puente como el tabique tienen la finalidad de mantener separados a las sustancias reductoras y oxidantes a fin de lograr que los electrones se vean forzados a circular por el alambre conductor externo y no sean transferidos directamente.



Las semirreacciones (o hemirreacciones) que tienen lugar son:

Electrodo	Proceso químico	Semirreacción
Ánodo	Oxidación del Zn	$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
Cátodo	Reducción del Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$

La reacción total de la pila sería:



Los electrones que se pierden en la oxidación circulan por el alambre externo para poder llegar al electrodo de cobre.

El tabique poroso, o el puente salino permiten la migración de iones para que un celda no quede positiva respecto a la otra.

Esta pila no es práctica para uso tecnológico, pero permite entender los procesos de las que lo son que veremos luego

Fuerza electromotriz (FEM de una pila):

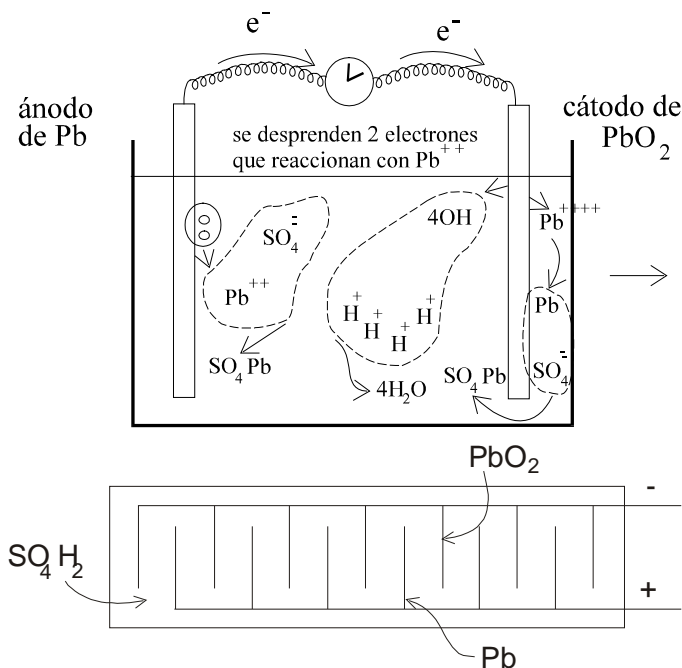
Es la fuerza electromotriz o diferencia de potencial (δdp) entre dos electrodos en una pila. **A mayor δdp , mayor voltaje.**

Para comparar las FEM de diferentes pilas se lo debe hacer en condiciones estándar: Las concentraciones de las sustancias debe ser 1M; la temperatura 25 grados C, y si existieran gases, las presiones de 1 atm.

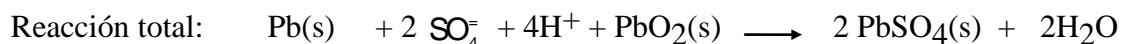
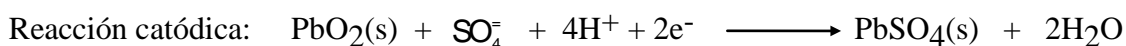
Veamos algunas pilas de usos tecnológicos:

Acumulador de Plomo

En principio, cualquier reacción de oxidación - reducción se puede separar en dos semireacciones y servir como pila galvánica para producir corriente eléctrica. El ejemplo más conocido de todos es probablemente el acumulador de plomo. La Figura, muestra un acumulador de plomo. Los rasgos fundamentales son los electrodos de plomo (Pb) y de bióxido de plomo (PbO₂) sumergidos en una disolución acuosa de ácido sulfúrico.



Al funcionar el acumulador, tienen lugar las siguientes reacciones:

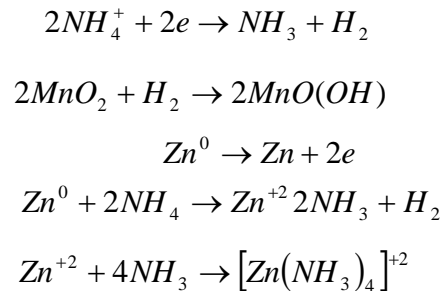
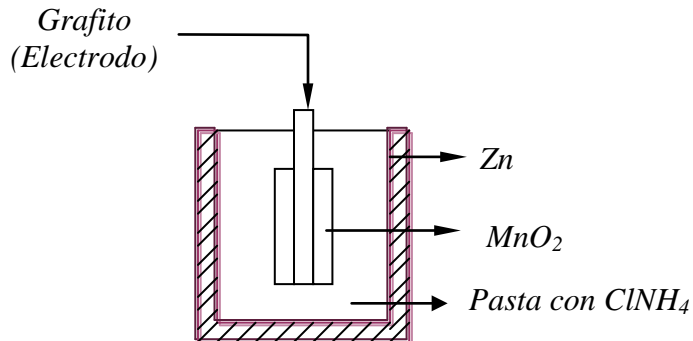


El sulfato de plomo insoluble (PbSO₄) formado en ambos electrodos se adhiere a ellos. Durante la carga del acumulador, las reacciones electrónicas se invierten, y el dispositivo vuelve a las condiciones iniciales. Durante la descarga, desaparecen el plomo y el bióxido de plomo, y decrece la concentración del ácido sulfúrico (reacción total descrita más arriba). Como la densidad de la disolución acuosa depende sobre todo de ésta concentración del ácido sulfúrico, bastará medirla para saber hasta que punto se ha descargado el acumulador. Los acumuladores comerciales tienen un peso específico de la solución de SO₄H₂=1,80 gr /l., dan una f.e.m. de 2 voltios y cada celda está compuesta por 6 placas o electrodos positivos y 7 negativos. Se acoplan estas celdas en serie para dar un potencial total de 6 - 8 ó 12 Voltios.

Pila seca:

- **Pila Leclanche** (Patentada en 1886)

Electrolito: ClNH_4 ácido

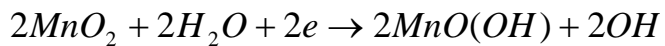
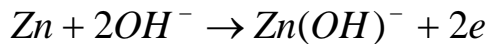


$E = 1,6\text{Volt}$

Zn se oxida – Manganeseo se reduce

- **Pila seca alcalina**

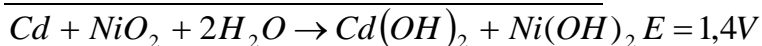
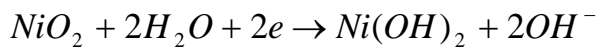
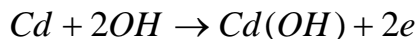
Electrolito básico KOH



Zn se oxida – Manganeseo se reduce

Tiene una vida media mayor que la pila de Leclanche

- **Celda Ni –Cd (Nicaid)**

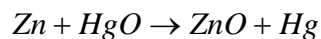
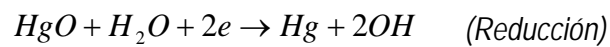
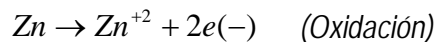
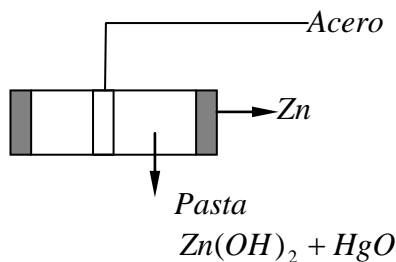


Recargable

Cd se oxida –Ni se reduce

Usos: Reloj Electrónico, calculadora, fotografia

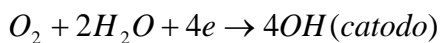
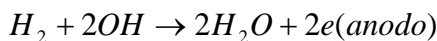
- Celda Hg-Zn



$$E = 1,35\text{V}$$

Vida larga – Marcapasos, audífonos, relojes

- **Celdas combustible** reactivos en forma continua



El H₂ líquido emite vapores que se aprovechan, y se produce H₂O para bebida en naves espaciales en refuerzos de pilas solares

CORROSIÓN

Es el fenómeno según el que los metales tienen tendencia, bajo la acción de los agentes atmosféricos (humedad, O₂, CO₂, etc.) o de reactivos químicos a retornar a su estado original de óxido, sulfuro, carbonato, más estables (por tener menor energía) con relación al medio considerado y sufrir así un deterioro en sus propiedades.

Desde el punto de vista económico, la corrosión es un problema muy importante. Se estima que el 25% de la producción de acero es destruido por la corrosión. El reemplazo del material corroído constituye para la industria una carga financiera muy elevada, a la que hay que agregar el costo de la detención de las instalaciones y la paralización de la producción.

Proceso de la corrosión: La corrosión de un metal o de una aleación puede desenvolverse según diferentes procesos que caracterizan cada tipo de corrosión. Así hay:

- Corrosión química
- Corrosión electroquímica
- Corrosión bioquímica
- Corrosión acompañada de erosión

Entre éstas, la más importante es la electroquímica. En forma general, en cada proceso es importante considerar los siguientes:

Factores que intervienen en el proceso:

I) Medio de ataque o reactivo:

- a) Concentración del reactivo
- b) Tener en oxígeno
- c) PH del medio
- d) Temperatura, presión

II) Naturaleza del metal o aleación:

- a) Impurezas
- b) Proceso de elaboración
- c) Tratamientos térmicos y mecánicos
- d) Estado de la superficie del metal

III) Condiciones de empleo del metal

- a) Forma de las piezas
- b) Tensiones mecánicas a que está sometido

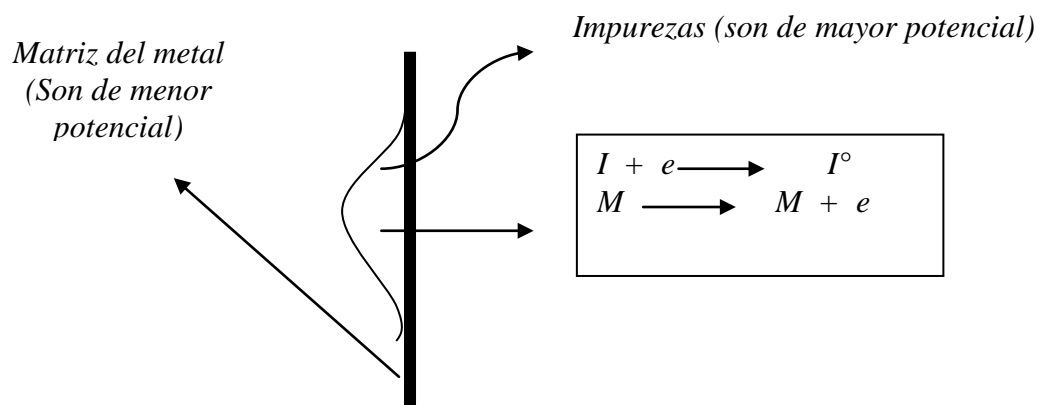
Vemos rápidamente el proceso de la corrosión electroquímica:

Se produce por la existencia de una heterogeneidad en el metal o en el reactivo, que provoca la formación de una pila de oxidación - reducción y pasaje de corriente (electrones en movimiento) del ánodo hacia el cátodo por el reactivo. El ánodo resultará atacado o corroído.

Veamos los dos casos:

a) **Heterogeneidad en el metal:**

Es muy difícil tener un metal idealmente puro. Siempre contendrá impurezas dentro de la matriz del metal puro. Puesto en contacto con un medio o reactivo, impurezas y metal tendrán diferentes valores del potencial de oxidación. Por lo tanto, uno se oxidará y el otro se reducirá: (ver Fig.9)

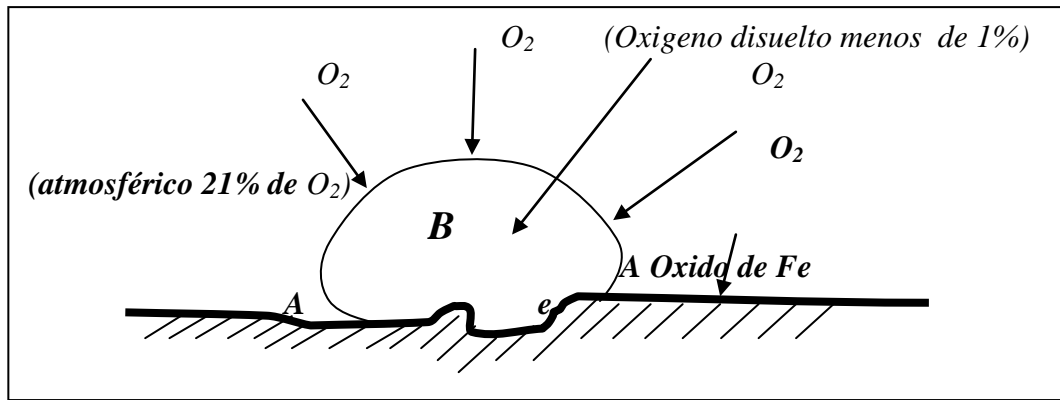


b) **Heterogeneidad del medio o reactivo (pilas de Evans):**

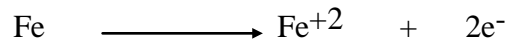
También podrá producirse corrosión si el medio exterior tiene distinta composición en distintos puntos, por ejemplo, mayor oxígeno en una zona que en otra. Habrá entonces para el mismo metal dos potenciales de oxidación en cada zona de contacto con el medio de distinta posición y por consiguiente, en una zona habrá una oxidación (en la de mayor potencial) y una reducción (en la de menor potencial).

Tendríamos como ejemplo:

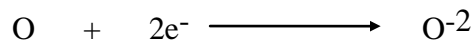
1. Caso de una gota salada sobre una plancha de Fe:



Sobre la plancha de Fe hay menos oxígeno disuelto que en B en la gota de agua. El potencial del hierro será mayor en A y se oxidará según:

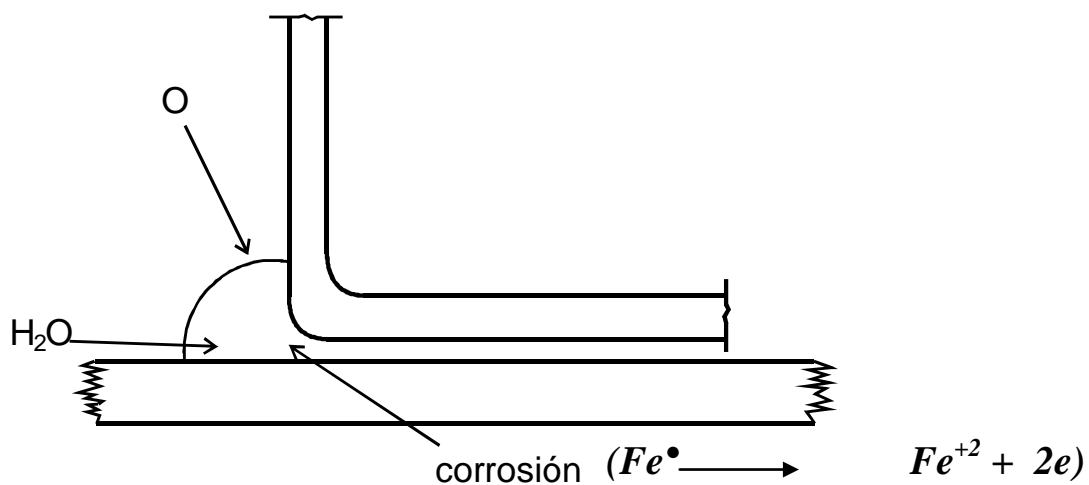


En B, el oxígeno disuelto se reducirá tomando los electrones:

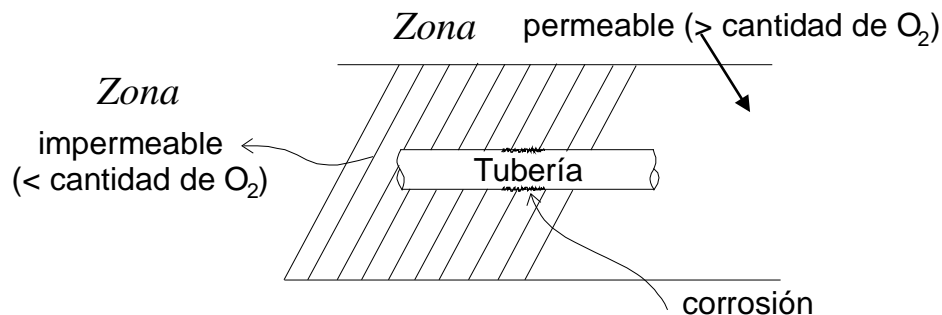


El O⁻² se dirigirá en la solución hacia el interior y con el Fe⁺² formará "óxido" o "herrumbre" en una distancia intermedia entre A y B.

Este fenómeno puede observarse frecuentemente en la "línea de agua" de los navíos y en los recodos de algunas piezas, como se puede ver en la figura.



2. Pila geológica:



Situación de los metales frente a la corrosión

Los metales y aleaciones, según los medios externos en que se encuentren pueden:

- Ser inmunes a la corrosión (no corroerse) en ciertas condiciones externas.
- Corroerse y formar una película superficial de óxido, no adherente y permeable, que no pueda protegerlo. Caso del Fe, y su óxido, del Al en presencia de un medio alcalino.-
- Corroerse y formar un óxido adherente y compacto que lo proteja de ulterior corrosión. Caso del Cu, Cr, Al en medios neutros o ligeramente ácidos. Se denomina pasivación este comportamiento.

Un investigador belga, Marcel Pourbaix realizó un valioso trabajo, estudiando las situaciones en que pueden hallarse todos los metales, según sea el pH, y el potencial que tienen en agua que los rodea. Son una buena guía, para decidir que metal es apropiado, antes un medio externo. Volcó su trabajo en los llamados "diagramas de Pourbaix" cuyo conjunto disponemos en nuestro laboratorio.-

Protección contra la corrosión:

Los métodos eficaces son diferentes según el proceso y los factores que intervengan. En general pueden consistir en:

1. Evitar el contacto entre el medio y el metal (engrasado, pinturas, plastificado)
2. Alea con un metal que se oxide en primer lugar (por tener mayor potencial) y que forme un óxido superficial adherente e impermeable que impida que la corrosión continúe al impedir que el metal desnudo esté en contacto con el medio. Casos de los aceros inoxidable, en el que se oxida el Cr, que forma películas muy adherentes de Cr_2O_3 ; de los cromados, del recubrimiento con zinc (galvanizado).
3. Protección con " metales de sacrificio" (protección catódica) donde se pone un bloque o plancha que oxida antes que el metal que se desea proteger.
4. Uso de inhibidores que modifican el potencial de oxidación de metales y aleaciones en un medio determinado.

La corrosión es un proceso importante en la actualidad y los países adelantados dan mucha dedicación al tema, realizando estudios e investigaciones y llamando la atención a los técnicos sobre la economía que representa una eficaz lucha contra la corrosión.

En nuestro laboratorio hay personal que se dedica a este problema.-